

University of *Ljubljana*
Faculty of *Mathematics and Physics*



Modelska Analiza 1

4. naloga - Modeli kemijskih reakcij

Avtor: Matic Lubej
Asistent: dr. Simon Čopar
Predavatelj: prof. dr. Alojz Kodre

Ljubljana, 13.11.2013

Naloga:

Pri tej nalogi smo znanje populacijskih modelov prenesli na modele kemijskih reakcij. Spoznali smo razliko med eksaktnim reševanjem diferencialnih enačb in med reševanjem enačb v aproksimaciji stacionarnega stanja. V prvem delu smo analizirali splošno binarno reakcijo, v drugem delu model reakcije vodikovega bromida, v tretjem delu pa smo preučili model kemijske ure. Nalogo sem reševal numerično z metodo RK4, ki sem jo implementiral v matematičnem orodju MATLAB.

Del I

Model binarne reakcije

1 Naloga in eksaktna rešitev

V prvem delu naloge smo analizirali enostaven model binardne reakcije:



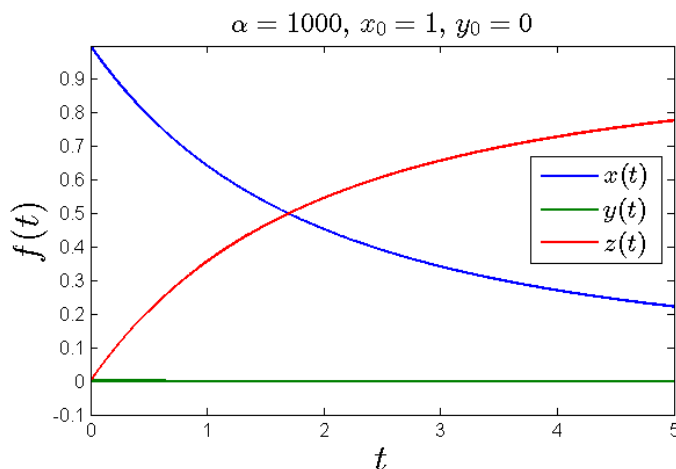
kjer smo privzeli $q/p = 1000$ in $r/(qA_0) = 0.1, 1, 10$. Model sem rešil eksaktno in v aproksimaciji stacionarnega stanja. Problem sem reševal numerično z metodo RK4. Reakcijo lahko prepisemo v sistem diferencialnih enačb:

$$\begin{aligned} [\dot{A}] &= q[A][A^*] - p[A]^2, \\ [\dot{A}^*] &= p[A]^2 - q[A][A^*] - r[A^*], \\ [\dot{B}] = [\dot{C}] &= r[A^*]. \end{aligned} \quad (2)$$

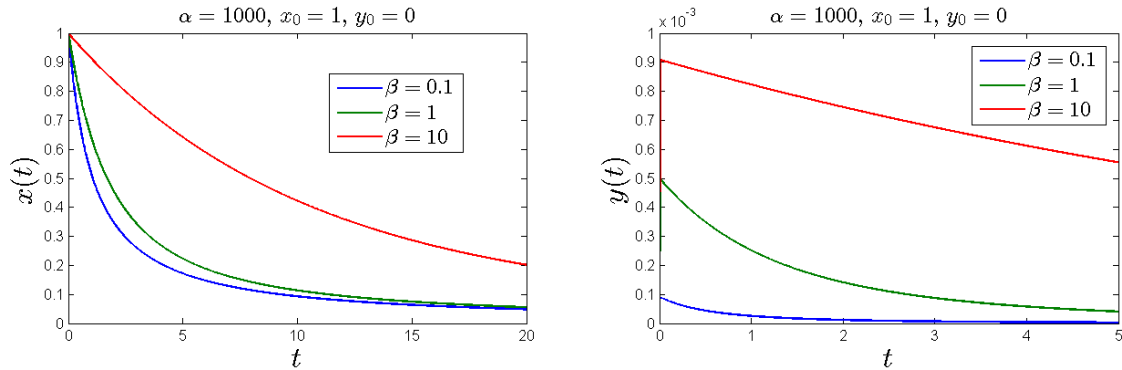
Vidimo, da sta enačbi za B in C samostojni, zato ju odstranimo, saj predstavljajo nepotrebno računanje. Kot pri populacijskih modelih, lahko tudi tu predstavimo probleme v brezdimenzijski obliki, kjer uvedemo celotno začetno koncentracijo $A_0 = A(0) + A^*(0) + B(0) + C(0)$, s katero delimo vse količine, hkrati pa uvedemo še faktorja razmerij hitrosti $\alpha = \frac{q}{p}$ in $\frac{1}{\beta} = \frac{r}{A_0q}$ ter definiramo brezdimenzijski čas kot $\frac{d}{dt} \rightarrow \frac{d}{dt} A_0p$. Enačbe v brezdimenzijski obliki zapišemo kot:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= -x(x - \alpha y), \\ \dot{y} &= x(x - \alpha y) - \frac{\alpha}{\beta} y, \\ \dot{z} = \dot{w} &= \frac{\alpha}{\beta} y. \end{aligned} \quad (3)$$

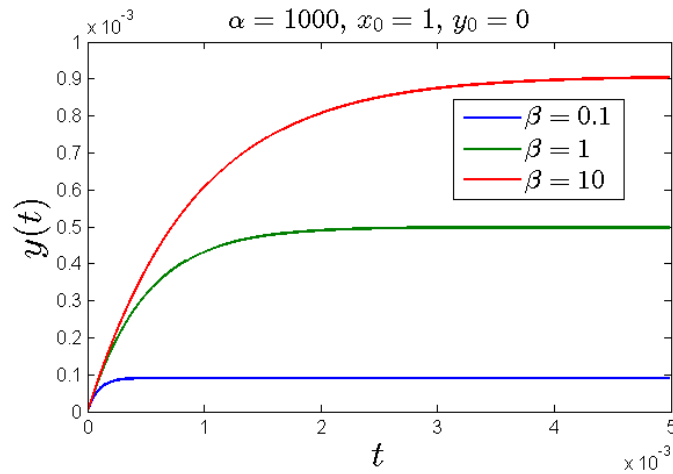
Poglejmo si obliko vseh rešitev za začetno stanje $x_0 = 1, y_0 = 0$, pri $\beta = 1$ in razmerju glavnih hitrosti $\alpha = 1000$:



Vidimo, da je zaradi razmerja α reakcija bolj usmerjena v levo stran, kar pomeni, da se vzbujeno stanje y pojavi redko, ko pa se, pa pade nazaj v osnovno stanje, ali pa razpade na druga dva produkta. To je razlog, da količina y ostaja praktično nespremenjena, medtem ko količini z in w rasteta na račun x . Pobljže si oglejmo časovno odvisnost rešitev za različne vrednosti parametra $\beta = 10, 1, 0.1$ pri istih pogojih kot prej:



Na levi sliki imamo odvisnost koncentracije elementa x . Opazimo le, da koncentracija hitreje pada pri manjših vrednostih β , kar ni presenetljivo, saj je $\beta \propto \frac{1}{r}$, torej stranska reakcija z manjšim parametrom β poteka hitreje, zato se element x tudi hitreje porablja. Na desni sliki vidimo, da je koncentracija vzbujenega stanja zelo majhna ravno zaradi izbranih razmerij hitrosti. Vidimo, da ima tudi ta podobno obnašanje kot osnovno stanje zaradi istih razlogov. Pozorno oko opazi nek začetni skok pri vzbujenem stanju, ki je pobljže prikazan na naslednji sliki:



Vidimo, da če računamo eksaktno, potem nam rešitev da hiter začetni skok pri koncentraciji vzbujenega stanja. Tu se nahaja razlog, da moramo vzeti zelo majhen korak pri numeričnem izračunavanju, ker če je korak prevelik, bo rešitev divergirala. Takšno korakanje pa je zelo potratno, saj začetni skok traja praktično le trenutek. Zaradi majhne koncentracije vzbujenega stanja in izbranega razmerja hitrosti lahko privzamemo t.i. aproksimacijo stacionarnega stanja.

2 Aproksimacija stacionarnega stanja

V tej aproksimaciji privzamemo stacionarno stanje „vmesnih“ količin, v tem primeru je to vzbujeno stanje y . Aproksimacije se lotimo z identiteto:

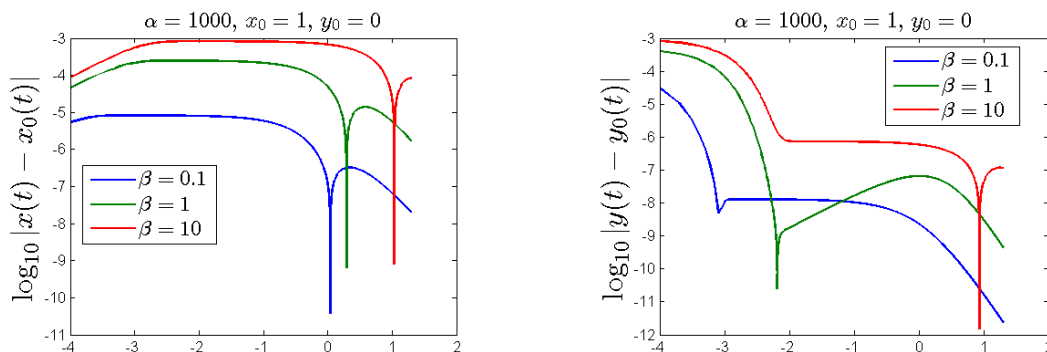
$$\dot{y} = x(x - \alpha y) - \frac{\alpha}{\beta} y = 0, \quad (4)$$

kar nam da rešitev $y(t)$, ki jo lahko uporabimo za numerično reševanje koncentracije $\dot{x}(t)$:

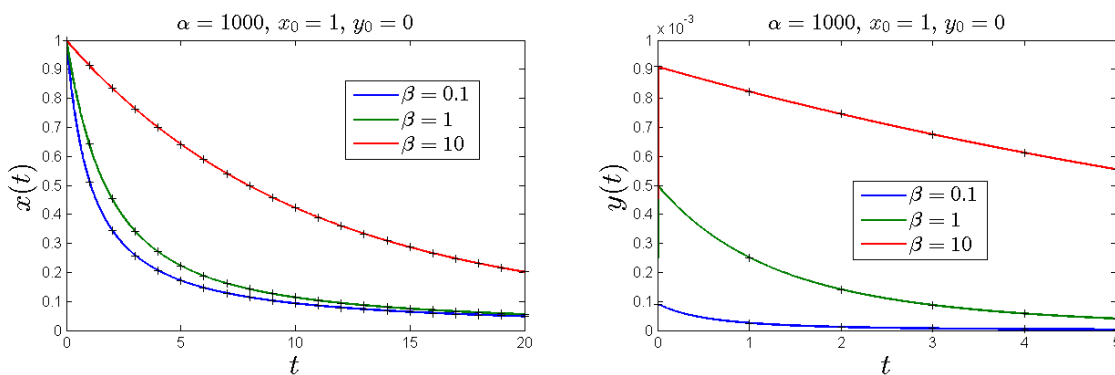
$$y(t) = \frac{x^2}{\alpha \left(\frac{1}{\beta} + x \right)}, \quad (5)$$

$$\dot{x}(t) = -\frac{x^2}{\beta x + 1}.$$

Ponovno rešimo sistem enačb, kjer imamo tokrat le eno diferencialno enačbo. Rešitvi sta seveda na prvi pogled enaki, zato si raje oglejmo logaritem absolutne razlike teh dveh rešitev za različne vrednosti β :

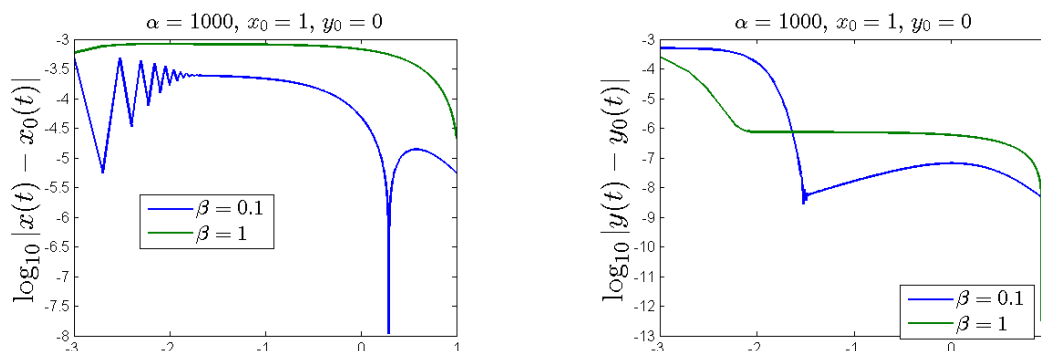


Res sta si rešitvi precej podobni, saj se v najslabšem primeru razlikujeta šele na 3. decimalki. Pri obeh rešitvah opazimo neko točko z večjo natančnostjo, vendar pa je najbolj pomembno komentirati začetni skok pri funkciji vzbujenega stanja. Vidimo, da aproksimacija stacionarnega stanja odstrani začetni skok, zato tudi večja napaka na začetku funkcije vzbujenega stanja. Posledično lahko vzamemo tudi dosti večji korak, rešitve pa bodo še vedno zadovoljive;

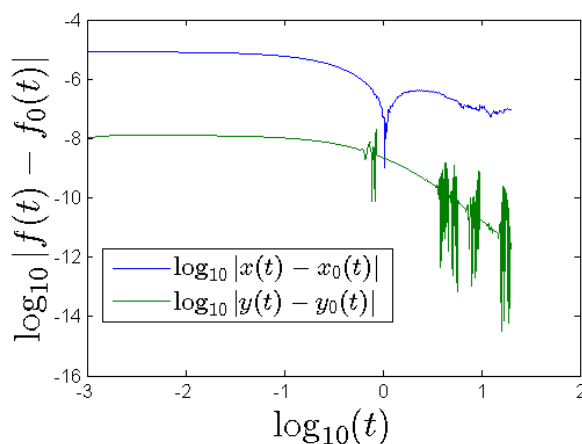


3 Različne numerične metode

Kot zanimivost sem preveril še 2 drugi numerični metodi. Delovanje metode se predvsem vidi pri logaritmu absolutne razlike. Prva metoda je bila trapezna, ki pa je po naravi implicitna. Pri 10 korakih iteracije sem dobil naslednjo rešitev:



Natančnost metode ostaja približno enaka, opazimo alternirajoče zaporedje na začetku funkcije, ki je posledica iteracij. Problem za $\beta = 1$ sem rešil še z avtomatično metodo NDSolve iz nabora funkcij matematičnega orodja Mathematica:



Opazimo, da je ta metoda res naprednejša, saj spreminja širino koraka in je s tem natančnejša. Natančnost bi lahko podal tudi kot parameter vendar se mi to ni zdelo tako pomembno.

Del II

Model reakcije z vodikovim bromidom

1 Naloga

Model reakcije $H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HBr$ vključuje naslednje stopnje:



Podobno kot prej, moramo najprej določiti kinematiko problema in zapisati diferencialne enačbe za spreminjanje koncentracij vsakega elementa posebej, kjer sem z x , y in z označil H_2 , Br_2 in HBr ter z u in v vmesna produkta H in Br :

$$\begin{aligned}
 \dot{x} &= -k_3 xv + k_4 zu, \\
 \dot{y} &= -k_1 y + k_2 v^2 - k_5 uy, \\
 \dot{z} &= k_3 xv - k_4 zu + k_5 uy, \\
 \dot{u} = 0 &= k_3 vx - k_4 uz - k_5 uy, \\
 \dot{v} = 0 &= 2k_1 y - 2k_2 v^2 - k_3 vx + k_4 zu + k_5 uy.
 \end{aligned} \tag{7}$$

Že kar na začetku bomo privzeli aproksimacijo stacionarnega stanja, kjer smo na 0 postavili odvoda koncentracij elementov H in Br . Ko dobimo enačbi za $u(t)$ in $v(t)$ ju ponovno vstavimo v ostale diferencialne enačbe, kjer po poenostavitvi dobimo naslednji sistem:

$$\begin{aligned}
 \dot{x} = \dot{y} &= -\frac{1}{2} \frac{kx\sqrt{y}}{m + \frac{z}{y}}, \\
 \dot{z} &= \frac{kx\sqrt{y}}{m + \frac{z}{y}},
 \end{aligned} \tag{8}$$

kjer smo uvedli nova dva parametra:

$$m = \frac{k_5}{k_4}, \quad k = 2\sqrt{\frac{k_1}{k_2} \frac{k_3 k_5}{k_4}}. \tag{9}$$

2 Merjenje parametrov k in m

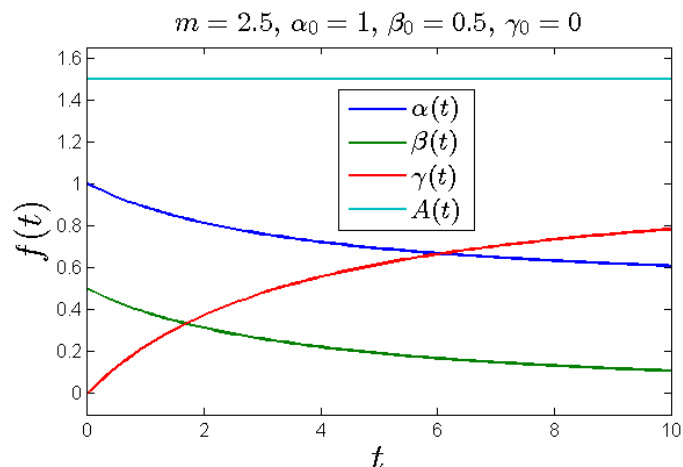
V praksi predstavlja enačba (8) empirični izraz, ki ima parametra k in m , ki ju ne poznamo. Če bi pripravili nek merilni sistem, ki meri koncentracijo HBr v odvisnosti od časa, bi bilo najbolje, da bi jo izmerili čim pogosteje. Tako bi lahko izračunali spremembo koncentracije v vsakem času, in tako dobili posredno meritev odvoda koncentracije HBr . Dobljeni odvisnosti bi nato prilagodili empirično krivuljo za določena parametra k in m , nato pa napravili recimo χ^2 -test, da preverimo hipotezo za določene vrednosti parametrov. Za parametra bi izbrali tisto vrednost, ki nam da najboljši χ^2 -test.

3 Brezdimenzijska oblika problema

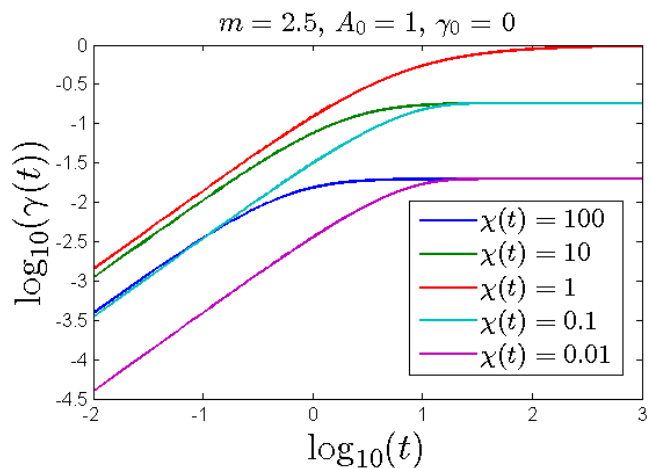
Uvedemo lahko še brezdimenzijske enačbe tako, da količine delimo s skupno začetno koncentracijo $A_0 = x_0 + y_0 + z_0$ ter uvedemo brezdimenzijski čas $\frac{d}{dt} \rightarrow \frac{d}{dt} \sqrt{A_0} k$. Končne enačbe se glasijo:

$$\begin{aligned}
 \dot{\alpha} = \dot{\beta} &= -\frac{1}{2} \frac{\alpha\sqrt{\beta}}{m + \frac{\gamma}{\beta}}, \\
 \dot{\gamma} &= \frac{\alpha\sqrt{\beta}}{m + \frac{\gamma}{\beta}}.
 \end{aligned} \tag{10}$$

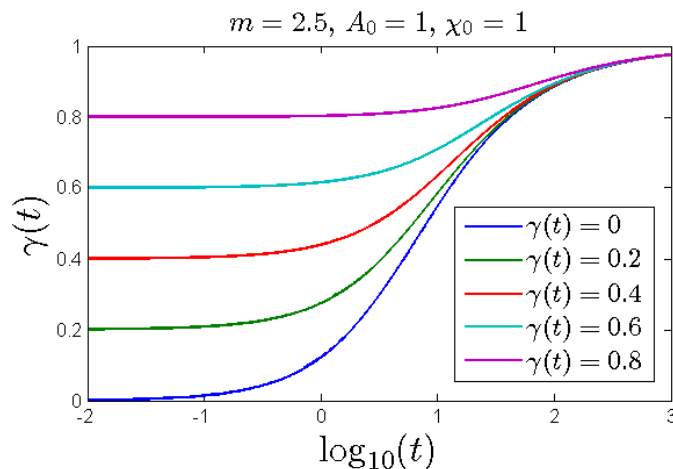
Najprej opazimo, da velja $\dot{\alpha} + \dot{\beta} + \dot{\gamma} = 0$, kar pomeni, da je $A(t) = \text{konst.}$, to pa je posledica same kemijske enačbe. Enačbe sem reševal tako, da je bila skupna koncentracija vedno enaka 1, razmerja med količinami pa različna. Oglejmo si obliko rešitev za vrednost parametra $m = 2.5$:



Zaradi izbrane vrednosti m so razmerja hitrosti različna, zaradi tega pa $\gamma(t)$ raste. Opazimo, da raste dvakrat hitreje, kot pa preostali dve količini padata. Kot zanimivost sem si ogledal še obliko rešitev pri različnih začetnih koncentracijah snovi tako, da sem spreminjal začetni razmerji $\chi = \frac{\alpha_0}{\beta_0}$ pri $\gamma = 0$, kjer sem še vedno ohranjal $A(t) = 1$:



V log-log skali vidimo, da so funkcije na začetku premice, kar opisuje potenčno odvisnost, potem pa se ta odvisnost spremeni. Vidimo, da se rešitev razveji pri $\chi > 1$, funkcije z $\chi = a, a^{-1}$ pa imajo skupno stičišče, ki nastopi približno ob času $t = 1$, kar je tudi nekako smiselno, saj spreminjamo razmerje dveh količin, kjer se reakcija ustavi ko zmanjka enega ali pa drugega reaktanta. Oglejmo si še rešitve, kjer spreminjamo začetno koncentracijo γ_0 pri fiksnem parametru $\chi = 1$:



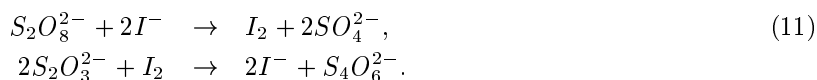
Zaradi lepšega prikaza sem predstavil rešitev v logaritemski skali na x-osi. Vidimo, da začetna koncentracija poteka reakcije ne spremeni bistveno. Z večjo začetno koncentracijo γ_0 se koncentracija $\gamma(t)$ spreminja počasneje, saj smo veliko „dela“ že opravili mi. Reakcija vseeno traja približno enako dolgo, ker ohranjamo skupno začetno koncentracijo količin.

Del III

Kemijska ura

1 Naloga

Kemijske ure so reakcije, ki stečejo s predvidljivim in ponavadi ostrim časovnim zamikom. Primer take reakcije je jodova ura, ki v eni izmed izvedb temelji na ravnotežju naslednjih reakcij:

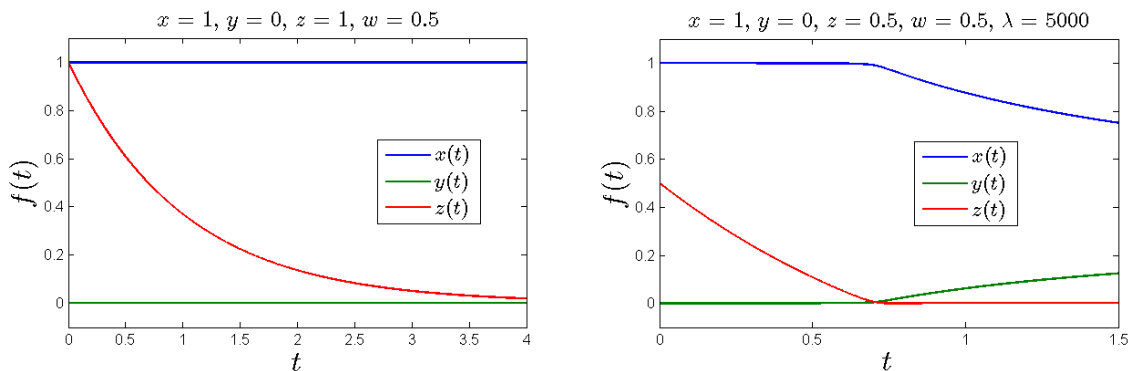


Druga reakcija je bistveno hitrejša od prve, mehanizem merjenja časa pa je enakomerno porabljanje tiosulfata $S_2O_3^{2-}$. Če je persulfat $S_2O_8^{2-}$ v prebitku, lahko za aktivne spremenljivke vzamemo le $[I^-]$, $[I_2]$ in $[S_2O_3^{2-}]$, sicer pa moramo upoštevati tudi porabljanje persulfata. Obe zgornji reakciji sta v resnici sosledji dveh binarnih reakcij preko kratkoživega prehodnega stanja, ki sta napisani v navodilih. Ker je vsaka od reakcij bila sestavljena še iz ene počasne in ene hitre reakcije, sem reakcijske koeficiente označil kot s_1 , s_2 , f_1 , f_2 , kjer s predstavlja „slow“, f pa „fast“. Zaradi lažjega računanja sem z x , y , z , w , u , v označil koncentracije $[I^-]$, $[I_2]$, $[S_2O_3^{2-}]$, $[S_2O_8^{2-}]$, $[IS_2O_8^{3-}]$, $[IS_2O_3^-]$ v istem vrstnem redu, končni produkti pa me niso zanimali. Aproksimacijo stacionarnega stanja zopet uporabimo na vmesnih produktih $[IS_2O_8^{3-}]$ in $[IS_2O_3^-]$, če pa enačbe delimo še s skupno vsoto koncentracij A_0 in uvedemo brezdimenzijski čas $\frac{d}{dt} \rightarrow \frac{d}{dt} A_0 s_1$, dobimo končni sistem enačb:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= -2xw + 2\lambda yz, \\ \dot{y} &= xw - \lambda yz, \\ \dot{z} &= -2\lambda yz, \\ \dot{w} &= -xw, \end{aligned} \quad (12)$$

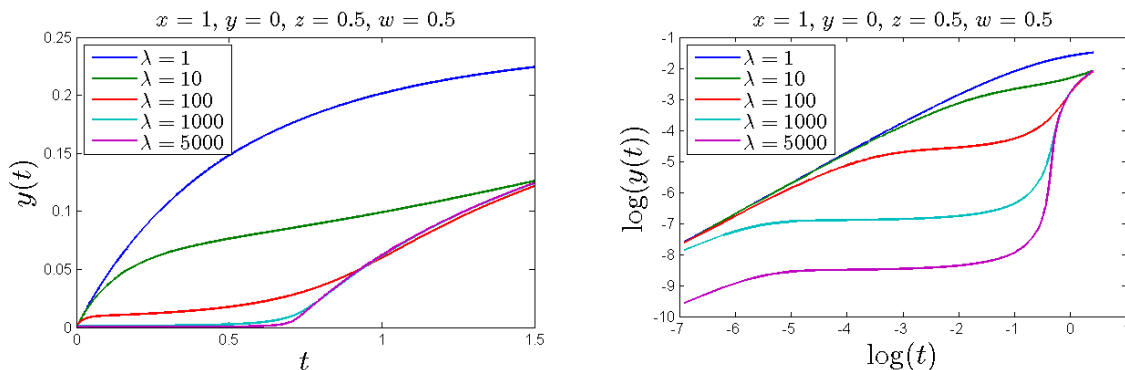
kjer sem definiral $\lambda = \frac{s_2}{s_1}$. Vidimo, da se je sistem zelo poenostavil. Bralca opominjam, da bi vsota diferencialov spet morala biti 0, kar tudi je, če bi upoštevali še končna produkta.

Pri izbranem parametru $\lambda = 5000$ si oglejmo primer rešitve, kjer so začetni pogoji takšni, da se porablja točno toliko joda, kot ga nastaja, in primer, kjer tiosulfata zmanjka preden se porabi ves jod:

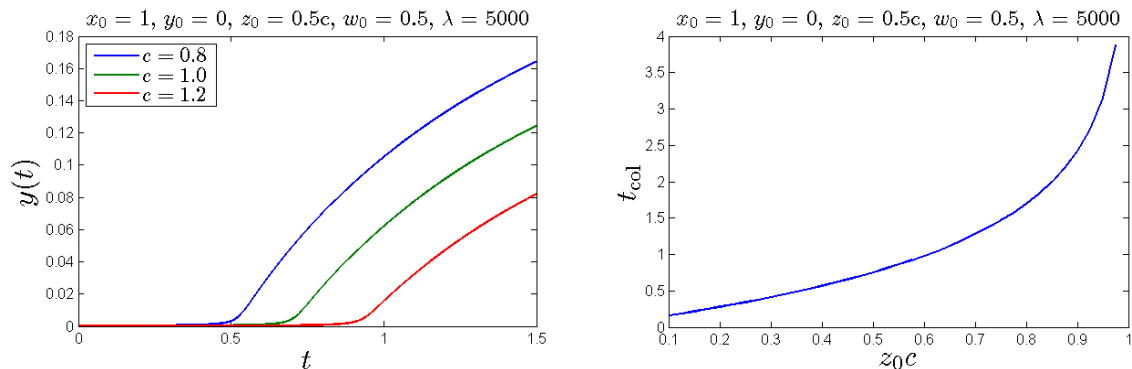


Če hočemo, da se porablja toliko joda, kot ga nastaja, moramo imeti začetno koncentracijo x in z imeti dvakrat večjo kot koncentracijo w , kar izhaja direktno iz kemijskih enačb v (11). V kolikor povečamo koncentracijo tiosulfata z , se jod y porablja in nato porabi, tiosulfat pa ostane prisoten. Z nas je bolj zanimiv drugi primer kjer koncentracijo tiosulfata znižamo od ravnovesne, saj s tem povzročimo, da se v nekem trenutku tiosulfat porabi, jod pa začne nabirati, kar povzroči reakcijo obarvanja.

Primer takšnega poteka reakcije je prikazan na desni sliki. Razlog, da smo vzeli tako velik lambda, se skriva v lastnostih reakcij v (11), saj je druga reakcija bistveno hitrejša kot prva. Oglejmo si, kako je potek reakcije odvisen od tega parametra:



Potek reakcij sem zaradi informativnosti prikazal v linearni in logaritemski skali. Vidimo, da se pri parametru λ velikostnega reda $1 \sim 10$ ne zgodi nič posebnega, kar ni presenetljivo, saj sta reakciji v (11) enakovredni, ker potekata približno enako hitro. Poleg tega opazimo tudi, da je odvisnost koncentracije od časa v tem območju potenčna. Do zanimivih rezultatov pride, ko je druga reakcija bistveno hitrejša od prve, kot smo videli že zgoraj. Vidimo, da z večanjem parametra λ prehod postaja vedno bolj oster. Za primer $\lambda = 5000$ si oglejmo še, kako na potek reakcije vpliva začetna koncentracija tiosulfata:



Na levi sliki vidimo, da s spreminjanjem začetne koncentracije povzročimo, da čas, ko se začne nabirati jod, nastopi hitreje ali pa kasneje. Bolj informativen je desni graf, ki prikazuje čas obarvanja v odvisnosti od začetne koncentracije. Pove nam, da z manjšanjem koncentracije povzročimo, da se jod začne nabirati prej, kot če koncentracijo povečamo. To je seveda smiselno, saj se pri manjši koncentraciji tiosulfata le-ta prej porabi. Zanimive stvari se pričnejo dogajati, ko bližamo koncentracij tiosulfata proti $z_0 \rightarrow 1$. Vidimo, da začne čas t_{col} divergirati v $z_0 = 1$, kar pa tudi ni presenetljivo, saj je stanje v tej točki prav ravnovesno stanje, kjer se jod nikoli ne začne nabirati, saj se stalno porablja. Če bi koncentracijo še dodatno večali, bi le povzročili nabiranje tiosulfata, na koncentracijo joda pa to ne bi vplivalo. Za to reakcijo prilagam animacijo, ki vizualno prikazuje koncentracijo I_2 v sistemu:

<https://dl.dropboxusercontent.com/u/12747812/Animacije/ura.gif>

Del IV

Kemijski oscilator

1 Naloga

Za dodatno nalogo sem si kot zanimivost ogledal še kemijski oscilator, ki deluje podobno kot kemijska ura, le da je reakcija reverzibilna in se izvaja več ciklov. Ena od takih reakcij je Briggs-Rauscherjeva reakcija, ki je v osnovi dušen kemični oscilator, reakcija pa je tudi dobila naziv kot najbolj vizualno impresiven kemijski sistem v znanosti. Ko zmešamo skupaj vse snovi, dobimo nestabilen sistem, v katerem poteka več reakcij, dokler sistem ne doseže ravnovesja. Pri reševanju problema sem si pomagal z analizo reakcije, ki je dostopna na strani:

<http://www.math.udel.edu/~rossi/Math512/2003/br5.pdf>

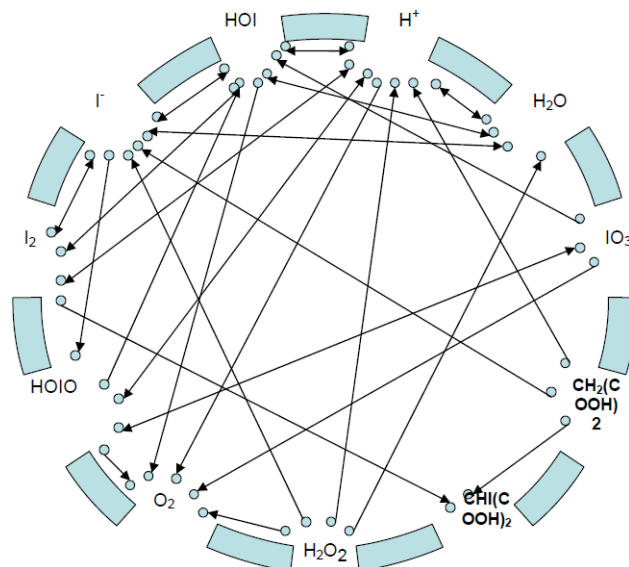
Popolnega opisa sistema ne bom podajal, saj je precej obsežen in kompleksen. V osnovi je sistem sestavljen iz dveh procesov, kjer vsak vsebuje več reakcij, ki delujejo skupaj.

- *A*: Počasna poraba I_2 zaradi dikarboksilne kisline v prisotnosti jodida I^- . Pri tem procesu se tudi proizvede nekaj I^- .

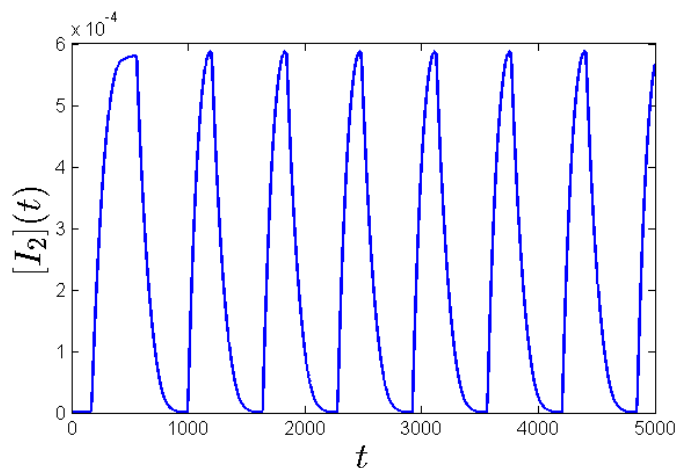
- *B*: Hiter proces, ki vsebuje mangan in proste radikale, ki spremenijo vodikov peroksid in I^- v I_2 in kisik. Ta reakcija tudi porablja I^- do neke mere.

Trik se skriva v procesu *B*, ki je aktiven samo če je koncentracija I^- majhna, kar ustvari neke vrste povratno zanko. Na začetku je koncentracija I^- majhna, zato je proces *B* aktiven in proizvaja I_2 , ki se počasi začne akumulirati. To aktivira proces *A*, ki začne proizvajati I^- na račun I_2 . V neki točki je koncentracija I^- prevelika, zato se proces *B* ustavi, kar ustavi tudi produkcijo I_2 , ki se še vedno porablja zaradi prisotnega I^- . Eventuelno zmanjka tudi I_2 in posledično tudi I^- , kar zopet ustvari pogoje za zagon procesa *B*, začne pa se nov cikel.

Spodnja slika prikazuje graf povezanosti elementov, ki so prisotni v reakciji. Vidimo, da je reakcija res zelo kompleksna:



Rešil sem sistema enačb, ki je dan v literaturi na strani 36, 37, 38, reševal pa sem z numerično metodo *ode15s* za toge probleme:



Vidimo, da sistem res zaniha zaradi razlogov, ki smo jih opisali zgoraj. Preveril sem, če se ta sistem duši, vendar tega ni bilo opaziti, lahko pa da nisem preveril na dovolj veliki časovni skali. Tudi za to reakcijo prilagam animacijo, ki vizualno prikazuje koncentracijo I_2 v sistemu:

<https://dl.dropboxusercontent.com/u/12747812/Animacije/osc.gif>